硫酸過氯酸分解法的再檢討

(關於氮的損失)

李 蘭 帝

前 言

筆者在「大量植物樣本氮磷鉀的迅速測定法」中曾介紹過使用硫酸過氯酸分解法以測定氮素之方法。該法在屢次試驗中充分表示了與標準Kjeldahl氏法一致的結果。事後筆者再進一步使用了數種純粹有機氮化合物做試料，仍與標準Kjeldahl氏法做比較。結果出乎意料的該法比Kjeldahl氏法得了較高的測定值。筆者又再檢討予備分解時間與過氯酸的用量問題，結果發現如過氯酸使用不當時會引起氮的損失。綜合上面的結果筆者覺得有把詳細的情形報告給大家的必要，以供大家參考並希指正。

實驗方法（I）

使用的氮化合物爲 Lysine, Histidine, EDTA (Ethylenediamine-tetraacetic acid, disodium salt) 及 p-Hydroxylphenyl glycine 之四種。前兩者爲必須胺基酸之一，後兩者恐怕不會存在於通常植物體中。把試料秤 100mg 和 100mg 之濾紙（無含氮者）裝入 30c.c. 的分解瓶，加濃硫酸 4c.c. 在 300W 的電爐上加熱約 20分。經這段時間可看出如下三點變化。（1）原來的黑色變爲醬油色。（2）試料已完全溶解於濃硫酸。（3）冒出白煙量已減爲很少。這三點變化可做予備分解完結的指示。予備分解完了之後取出火讓它冷却約 3 分鐘，加60%$HClO_4$三滴，然後繼續分解至變白色爲止。在標準 Kjeldahl 氏法試料取量與硫酸過氯酸法同，但另加 1.5 克的催化劑 (K_2SO_4 與 $CuSO_4$ 9:1 之混合物) 依常法分解之。

分解物稀釋至100ml後取出一部分依擴散法測定氮量

表1 硫酸過氯酸法與 Kjeldahl 氏法的比較

Table I. N contents as determined by H_2SO_4-$HClO_4$ and Kjeldahl digestion (%)

氮化合物 N Compound	Kjeldahl 法	H_2SO_4-$HClO_4$ 法	理論值 N% Calculated
Lysine	12.6 (82.4)	14.7 (96.0)	15.3
Histidine	19.2 (96.2)	19.4 (97.0)	20.0
EDTA	6.02 (80.0)	7.00 (93.0)	7.53
P-Hydroxyl phenyl glycine	7.70 (91.8)	8.00 (95.4)	8.39

註：括弧內數值爲測定值對理論值之百分比。

Note: Figures in parenthesis show the ratios of N determined to calculated values taken as 100%.

結果與討論

含氮量之測定結果在表 I。由此可知除在 Histidine 兩法一致之外，硫酸過氯酸法所測氮量均比 Kjedahl 氏法爲高。理論含氮量爲由分子式計算所得的值。除在Lysine 和 EDTA 此值較爲可靠之外，在其他化合物此值與眞正含氮量怕有出入。

實驗方法（II）

供試試料爲水稻葉，經熱乾及粉碎等手續。秤取試料 200mg 於分解瓶，加濃硫酸 4ml以供分解。予備分解時間分爲20及50分兩種。20分爲相當於實驗方法（I）所採用之分解方法。如予備分解繼續至50分，雖顏色看不出變化，但白煙完全消失，可淸楚地看到硫酸沸騰。如過氯酸一次處理仍不能使分解完成者乃處理二次。其用量爲一滴。表 II 中以十號表示者爲此意。過氯酸之加法已在實驗方法（I）中提過。

表 II　予備分解時間及過氯酸用量對氮測定值的影響

Table II. N contents of rice leaf as determined by different predigestion time and amount of $HClO_4$

予備分解時間 Predigestion time / $HClO_4$ 用量 Amount of $HClO_4$	20分 20 min			50分 50 min		
1滴＋1滴 1 drop+1 drop				1.42 1.43	1.42	1.42 1.45
2滴 2 drops				1.44 1.40	1.40	1.44 1.37
2滴＋1滴 2 drops+ 1 drop	1.38 1.37	1.43	1.38 1.40			
3滴 3 drops	1.43 1.42	1.42	1.45 1.42	1.33	1.26	1.31
4滴 4 drops	1.22		1.22	1.22		1.21
Kjedahl法		1.33		1.40	1.43	

註：＋號表示分次加$HClO_4$之意。

Note: +means $HClO_4$ was added in devided dosage.

結果與討論

不同予備分解時間及不同過氯酸之用量對氮素測定值之影響在表 II。以時間表示予備分解之進行程度只是一種相對的尺度而已，因加熱條件無法嚴格規定。由結果可知多餘的過氯酸會引起氮的損失。顯然地所需的過氯酸量又與予備分解時間有關，時間長所需量較少，再則據筆者的經驗試料的種類亦有關係。一般氮素含量高者其需要量也較多，例如分解大豆，茶葉、牛奶粉等物，20分的

予備分解後，三滴的過氯酸常有不足的現象。這些事實告訴我們要做此法必須小心。誠然這是該法的一大缺點。補救方法爲實驗者應作予備試驗，先拿以Kjeldahl氏標準法確定過氮含量的樣本作試料，多作幾次硫酸過氯酸分解法的試驗以體會其要領。要避免過氯酸用量的過剩可做分次處理。如在本實驗第一次加二滴的方法，不管予備分解時間的長短均爲安全的方法。

參考文獻

（1）李蘭帝、大量植物樣本氮磷鉀的迅速測定法，農業研究15（2）：P.1～5 1966

NOTE ON THE SULFURIC PERCHLORIC ACID DIGESTION FOR NITROGEN DETERMINATION OF PLANT SAMPLE (ABOUT THE LOSS OF NITROGEN)

by

L. T. Li

Summary

Plant sample is digested with sulfuric acid only, which is called predigestion. After predigestion, perchloric acid is added to complete the digestion. The end of predigestion is indicated by 1) solution of the sample, 2) color change from black to dark brown, 3) small amount of fume etc. Perchloric acid in excess amount caurses loss of nitrogen. Preliminary test is necessary for the beginner. Perchloric acid treatment in devided dosage is also helpful to keep digestion from excess of oxidant.